

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月 9日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-262304

[ST.10/C]:

[JP2002-262304]

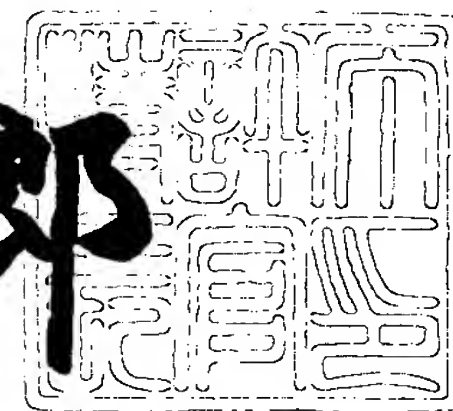
出 願 人
Applicant(s):

日本エー・エス・エム株式会社

2003年 6月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047361

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02837

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/304
C23C 16/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都多摩市永山 6 丁目 2 3 番 1 日本エー・エス・エム
株式会社内

【氏名】 辻 直人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都多摩市永山 6 丁目 2 3 番 1 日本エー・エス・エム
株式会社内

【氏名】 尾崎 文紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都多摩市永山 6 丁目 2 3 番 1 日本エー・エス・エム
株式会社内

【氏名】 高橋 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000227973

【氏名又は名称】 日本エー・エス・エム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100069899

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹 内 澄 夫

【電話番号】 03-3503-5460

【代理人】

【識別番号】 100096725

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀 明▲ひこ▼

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053062

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9506289

【プールの可否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜の製造方法であって、
シリコン系炭化水素を材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第 1 の絶縁膜を形成する工程と、

前記第 1 の絶縁膜を形成した後、in-situで連続的にシリコン系炭化水素ガス及び酸化性ガスを材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、前記第 1 の絶縁膜上に第 2 の絶縁膜を形成する工程と、
から成る方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の方法であって、前記酸化性ガスの流量は前記シリコン系炭化水素ガスの流量の 1.2 ～ 100 倍である、ところの方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の方法であって、前記シリコン系炭化水素は、
一般式 $\text{Si}_{\alpha} \text{O}_{\alpha-1} (\text{R})_{2\alpha-\beta+2} (\text{OC}_n \text{H}_{2n+1})$ で表され、
ここで、 $\alpha = 1 \sim 3$ の整数、 $\beta = 0 \sim 2$ の整数、 $n = 1 \sim 3$ の整数及び $\text{R} = \text{Si}$ に結合された C_{1-6} 炭化水素である、ところの方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の方法であって、前記シリコン系炭化水素は、ジメチル・ジメトキシシランである、ところの方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の方法であって、前記酸化性ガスは、酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化酸素、二酸化炭素、アルコール類の少なくとも 1 つから成る、ところの方法。

【請求項 6】 半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜であって、
シリコン系炭化水素を材料ガスとして用いてプラズマCVD法により形成された、第 1 の絶縁膜と、

前記第 1 の絶縁膜を形成した後、in-situで連続的にシリコン系炭化水素ガス及び酸化性ガスを材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、前記第 1 の絶縁膜上に形成された第 2 の絶縁膜と、
から成る多層配線用層間絶縁膜。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の多層配線用層間絶縁膜であって、前記酸化性ガス

の流量は前記シリコン系炭化水素ガスの流量の1.2～100倍である、ところの多層配線用層間絶縁膜。

【請求項8】請求項6に記載の多層配線用層間絶縁膜であって、前記シリコン系炭化水素は、

一般式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}(\text{R})_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$ で表され、

ここで、 $\alpha = 1 \sim 3$ の整数、 $\beta = 0 \sim 2$ の整数、 $n = 1 \sim 3$ の整数及び $\text{R} = \text{Si}$ に結合された C_{1-6} 炭化水素である、ところの多層配線用層間絶縁膜。

【請求項9】請求項8に記載の多層配線用層間絶縁膜であって、前記シリコン系炭化水素は、ジメチル・ジメトキシシランである、ところの多層配線用層間絶縁膜。

【請求項10】請求項6に記載の多層配線用層間絶縁膜であって、前記酸化性ガスは、酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化酸素、二酸化炭素、アルコール類の少なくとも1つから成る、ところの多層配線用層間絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜及びその製造方法に関し、特に、Cu多層配線に使用するためのポリッシングストッパ膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

半導体集積回路は、これまで高速化及び高機能化を目指し、微細化が進んできた。従来、半導体集積回路の多層配線材料としてAlが使用されてきたが、配線が微細かつ長距離になるにつれ、電流密度の増大で発生するエレクトロマイグレーションによる断線事故及びAlの抵抗率及び絶縁膜の誘電率に起因する信号遅延といった点が問題になってきた。

【0003】

次世代の多層配線材料として注目されているのがCuである。Cuは断線事故に対して強く、抵抗もAlに比べて小さい。1997年に、IBMとMotorolaによって、デュ

アルダマシン (Dual-Damascene) と呼ばれる技術が開発された。従来は、Al膜をエッチングで凸状に加工して配線を形成し、その後層間を絶縁膜で埋め込んでいた。これに対してダマシン配線技術は、平坦な層間絶縁膜に配線パターンの溝をエッチングで形成し、全面にCu薄膜を堆積させた後、化学機械研磨 (CMP) によって研磨し、溝部分にのみCuを残して配線とするものである (例えば、非特許文献 1 参照)。

【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】

「次世代ULSIプロセス技術」株式会社リアライズ社、平成 1 2 年 2 月 2 9 日、
p .558-565

【 0 0 0 5 】

このダマシン配線技術では、低誘電率絶縁膜の適用が必須である。低誘電率絶縁膜として、スピコート法による無機SOG膜、材料ガスとして $C_xF_yH_z$ を用いたプラズマCVD法による $a-C:F$ 膜、材料ガスとしてシリコン系炭化水素を用いたプラズマCVD法による Si_xCyO_z 膜等が知られている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

ダマシン配線技術のCMP工程では、研磨布と研磨液 (スラリー) を用いて研磨を行うが、絶縁膜の機械的強度が低いとCu配線部分より絶縁膜部分が凹んでしまうディッシングと呼ばれる問題が生じる。これは、研磨レートの異なる材料が同一研磨面内に混在する (例えば、金属配線及び層間絶縁膜) 場合、研磨布が変形可能であることから、研磨レートの大きな材料が余計に研磨されるために発生する現象である。ダマシン配線技術で最も有望な低誘電率膜である Si_xCyO_z 膜は、膜中に $-CH_x$ 結合を多く含み多孔質であるため機械的強度が低く、ディッシングの問題が生じる。

【 0 0 0 7 】

ディッシングの問題を解決するために後処理用の装置を用意すると、装置スペース及びコストの面で問題となるばかりか、装置間の移動の際に生じるパーティクル汚染も問題となる。

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明の目的は、ダマシン配線技術のCMP工程でディッシングが生じないような層間絶縁膜を製造する方法を与えることである。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の目的は、別の装置を一切必要としない低コストの層間絶縁膜を製造する方法を与えることである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明に係る層間絶縁膜を製造する方法は以下の工程から成る。

【 0 0 1 1 】

半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜の製造方法は、

シリコン系炭化水素を材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜を形成する工程と、

第1の絶縁膜を形成した後、in-situで連続的にシリコン系炭化水素ガス及び酸化性ガスを材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜上に第2の絶縁膜を形成する工程と、
から成る。

【 0 0 1 2 】

好適には、酸化性ガスの流量はシリコン系炭化水素ガスの流量の1.2～100倍である。

【 0 0 1 3 】

本発明で使用するシリコン系炭化水素は、一般式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}(\text{R})_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$ で表され、

ここで、 $\alpha = 1 \sim 3$ の整数、 $\beta = 0 \sim 2$ の整数、 $n = 1 \sim 3$ の整数及び $\text{R} = \text{Si}$ に結合された C_{1-6} 炭化水素である。

【 0 0 1 4 】

具体的には、シリコン系炭化水素は、ジメチル・ジメトキシシランを含む。

【 0 0 1 5 】

また具体的には、酸化性ガスは、酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化酸素、二酸化炭素、アルコール類の少なくとも1つから成る。

【 0 0 1 6 】

一方、半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜は、シリコン系炭化水素を材料ガスとして用いてプラズマCVD法により形成された、第1の絶縁膜と、

第1の絶縁膜を形成した後、in-situで連続的にシリコン系炭化水素ガス及び酸化性ガスを材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜上に形成された第2の絶縁膜と、から成る。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の態様】

以下、図面を参照しながら本願発明を詳細に説明する。図1は、本発明に係る半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜の製造方法に使用するプラズマCVD装置の略示図である。

【 0 0 1 8 】

プラズマCVD装置1は反応チャンバ6を含む。反応チャンバ6内側には半導体ウエハ4を載置するためのサセプタ3が設けられている。サセプタ3はヒータ2によって支持され、該ヒータ2は半導体ウエハ4を所定の温度（350～450℃）に維持する。サセプタ3はプラズマ放電のための一方の電極を兼ねており、反応チャンバ6を通じて接地11されている。反応チャンバ6の内側天井部にはサセプタ3と平行に対向して、シャワーヘッド9が設けられている。シャワーヘッド9は底面に多くの細孔を有しており、そこから以下に説明する材料ガスが半導体ウエハ4に向かって均一に噴出される。シャワーヘッド9の中央部には材料ガス導入口5が設けられ、材料ガスはガスライン（図示せず）を通じてシャワーヘッド9に導入される。ガス導入口5は反応チャンバ6から電氣的に絶縁されている。シャワーヘッド9はプラズマ放電のためのもう一方の電極を兼ねており、材料ガス導入口5を通じて外部の第1の高周波電源7及び第2の高周波電源8に接続されている。これによって、半導体ウエハ4の近傍にプラズマ反応場が生成される。反応チャンバ6の底部には排

気口10が設けられ、外部の真空ポンプ（図示せず）と連結されている。

【 0 0 1 9 】

次に、本発明に係る半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜の製造方法について説明する。本発明に係る多層配線用層間絶縁膜の製造方法は、シリコン系炭化水素を材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜を形成する工程を含む。ここで材料ガスは、一般式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}(\text{R})_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$ （ここで、 $\alpha = 1 \sim 3$ の整数、 $\beta = 0 \sim 2$ の整数、 $n = 1 \sim 3$ の整数及び $\text{R} = \text{Si}$ に結合された C_{1-6} 炭化水素）で表されるシリコン系炭化水素であり、好適にはDM-DMOS（ジメチル・ジメトキシシラン）である。他に副原料ガスとして、 CO_2 、アルコール類、少なくとも1つの不飽和結合を含む炭化水素、または N_2 を含むことができる。Si/O比を制御する必要がある場合には副原料ガスとしてさらに O_2 若しくは N_2O を付加することもできる。さらに添加ガスとして、Ar及び／またはHeのような不活性ガスを含むこともできる。

【 0 0 2 0 】

外部真空ポンプ（図示せず）によって真空排気した後、材料ガスは、ガス導入口5からシャワーヘッド9を通じて反応チャンバ6内部に導入される。続いて、第1の高周波電源7及び第2の高周波電源8によって励起高周波パワーが印加され、半導体基板4近傍にプラズマ反応場が形成される。ここで、第1の高周波電源7の周波数は2MHz以上であり、重畳する第2の高周波電源8の周波数は2MHz以下である。選択的に、第1の高周波電源7のみを用いることも可能である。プラズマ中で分解した材料ガス原子が化学反応を起こし、組成 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ の第1の絶縁膜が半導体ウエハ4上に堆積する。

【 0 0 2 1 】

また、本発明に係る多層配線用層間絶縁膜の製造方法は、第1の絶縁膜を形成した後、in-situで連続的にシリコン系炭化水素ガス及び酸化性ガスを材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜上に第2の絶縁膜を形成する工程を含む。ここで材料ガスとして用いるシリコン系炭化水素は、一般式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}(\text{R})_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})$ （ここで、 $\alpha = 1 \sim 3$ の整数、 $\beta = 0 \sim 2$ の整数、 $n = 1 \sim 3$ の整数及び $\text{R} = \text{Si}$ に結合された C_{1-6} 炭化水素）で表されるシリコン系

炭化水素であり、好適にはDM-DMOS（ジメチル・ジメトキシシラン）である。また材料ガスとして用いる酸化性ガスは、酸素、亜酸化窒素、オゾン、過酸化酸素、二酸化炭素、アルコール類の少なくとも1つから成る。以下に詳細に説明するように、鋭意研究を重ねた結果、酸化性ガスの流量をシリコン系炭化水素ガスの流量の1.2～100倍に制御することにより、第2の絶縁膜がポリッシングストッパ膜としての機能を果たすことがわかった。

【0022】

第1の絶縁膜が形成された後、in-situで連続的に材料ガスをガス導入口5からシャワーヘッド9を通じて反応チャンバ6内に導入する。この際、酸化性ガスの流量はシリコン系炭化水素ガスの流量の1.2～100倍に制御する。続いて、第1の高周波電源7及び第2の高周波電源8によって励起高周波パワーが印加され、半導体ウエハ4近傍にプラズマ反応場が形成される。ここで、第1の高周波電源7の周波数は2MHz以上であり、重畳する第2の高周波電源8の周波数は2MHz以下である。選択的に、第1の高周波電源7のみを用いることも可能である。プラズマ中で分解した材料ガス原子が化学反応を起こし、組成 SiO_2 の第2の絶縁膜が半導体基板4上に堆積する。

【0023】

第1の絶縁膜の特徴は誘電率が低いことである。これは、主原料ガス（シリコン系炭化水素）中のSi-C結合がそのまま膜中に取り込まれ、膜の密度が疎となるためである。しかし、第1の絶縁膜は膜中に $-\text{CH}_x$ 結合を多く含み多孔質であるため機械的強度が低いという欠点を有する。本発明者らはこの点に着目し、第1の絶縁膜の欠点を補うべく、機械的強度の高い第2の絶縁膜を第1の絶縁膜上に形成する方法を発明するに至った。第2の絶縁膜の特徴は機械的強度が高いことである。これは、酸化性ガスを過剰に流すことによって、膜中にCが入らず、膜が緻密となるためであると考えられる。

【0024】

【実施例】

以下、本発明に係る層間絶縁膜の製造方法で形成した絶縁膜の評価実験を行ったので説明する。実験では、主原料ガスとしてDM-DMOS及び1,3ジメトキシテトラ

メチルジシロキサンを用い、それぞれの場合について第 2 の絶縁膜の単独評価及び第 1 の絶縁膜と組み合わせた場合のダマシン構造のCMP研磨試験を行った。

(実験 1)

プラズマCVD装置：Eagle 12 (日本エー・エス・エム社製)

第 1 の絶縁膜の成膜条件：

主原料ガス：DM-DMOS 200sccm

添加ガス：He 400sccm

第 1 のRF周波数： 27.12MHz 2.8W/cm²

第 2 の絶縁膜の成膜条件：

主原料ガス：DM-DMOS 100sccm

酸化性ガス：O₂

第 1 のRF周波数： 27.12MHz

その他の第 2 の絶縁膜の成膜条件は表 1 の通りである。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

	O ₂ 流量(sccm)	流量比	圧力(Pa)	第 1 RF(W/cm ²)
1	2000	20	250	1
2	120	1.2	250	1
3	10000	100	250	1
4	2000	20	100	1
5	2000	20	400	1
6	2000	20	250	0.5
7	2000	20	250	1.5

【 0 0 2 6 】

この条件で、まず第 2 の絶縁膜を 1 μm 成膜し、単独での膜厚分布、屈折率及び硬度を評価した。表 2 は評価結果を示したものである。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

	膜厚分布(±%)	屈折率	硬度(GPa)
1	1.6	1.45	6.5
2	2.0	1.45	6.3
3	2.2	1.45	6.6
4	3.7	1.45	6.8
5	4.9	1.45	6.1
6	1.9	1.45	6.2
7	1.8	1.45	6.7

【0 0 2 8】

CMPのポリッシングストッパとして好適な硬度は6GPa以上である。この実験結果から、第2の絶縁膜の好適な成膜条件は、酸化性ガス／主原料ガスの流量比＝1.2～100、圧力100～400Pa、第1RF高周波パワー＝0.5～1.5W/cm²であることがわかった。

【0 0 2 9】

次に、CMP試験を行ったので説明する。まず、上記装置及び成膜条件で第1の絶縁膜を1μm形成した。その後表1の成膜条件に従いin-situで連続的に第2の絶縁膜を0.1μm形成した。ダマシン構造をCMPで研磨したところ、表1のすべての条件でディッシングは検出されなかった。

【0 0 3 0】

【効果】

本発明に係る層間絶縁膜の製造方法によれば、ダマシン配線技術のCMP工程においてポリッシングストッパとして機能する絶縁膜を与えることができた。その結果、低誘電率絶縁膜であるSixCyOz膜のディッシングの問題は解決された。

【0 0 3 1】

また、本発明に係る層間絶縁膜の製造方法によれば、従来のプラズマCVD装置をそのまま使用することができるため、後処理用の付加的な装置は一切不要となり、装置スペース及びコストを増大させることはない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

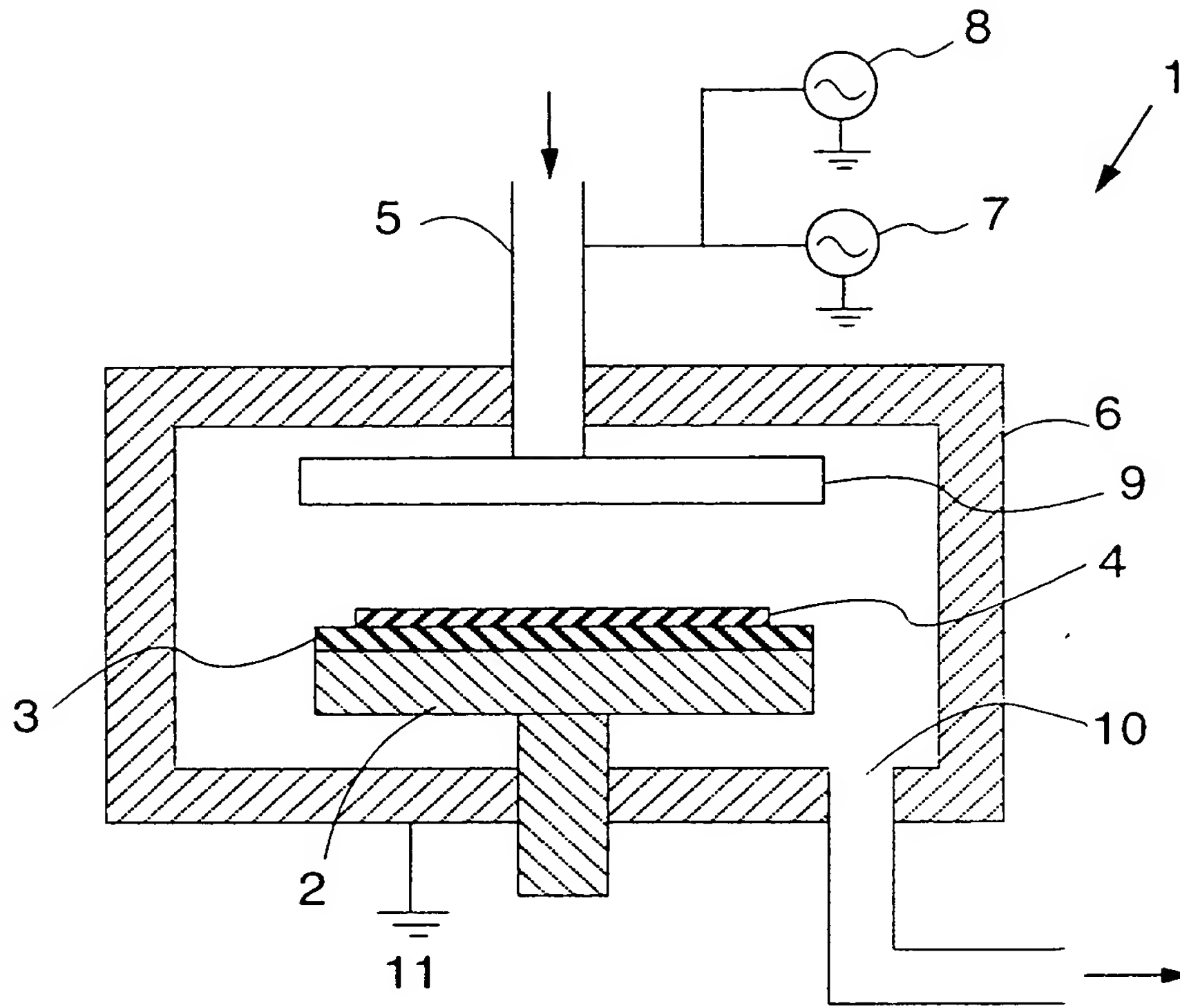
図 1 は、本発明に従う半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜の製造方法に使用するプラズマCVD装置の略示図である。

【符号の説明】

- 1 プラズマCVD装置
- 2 ヒータ
- 3 サセプタ
- 4 半導体ウエハ
- 5 材料ガス導入口
- 6 反応チャンバ
- 7 第 1 高周波電源
- 8 第 2 高周波電源
- 9 シャワーヘッド
- 10 排気口
- 11 接地

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ダマシン配線技術のCMP工程でディッシングが生じないような層間絶縁膜を製造する方法を与える。

【解決手段】 本発明に係る半導体集積回路の多層配線用層間絶縁膜の製造方法は、シリコン系炭化水素を材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜を形成する工程と、第1の絶縁膜を形成した後、in-situで連続的にシリコン系炭化水素ガス及び酸化性ガスを材料ガスとして用いてプラズマCVD法により、第1の絶縁膜上に第2の絶縁膜を形成する工程とから成る。好適には、酸化性ガスの流量はシリコン系炭化水素ガスの流量の1.2～100倍である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 2 3 0 4
受付番号	5 0 2 0 1 3 4 2 5 0 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000227973
【住所又は居所】	東京都多摩市永山 6 丁目 2 3 番 1
【氏名又は名称】	日本エー・エス・エム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100069899
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 - 6 - 2 1 大和銀行虎ノ門ビル 6 階 竹内澄夫法律特許事務所
【氏名又は名称】	竹内 澄夫

【代理人】

【識別番号】	100096725
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 - 6 - 2 1 大和銀行虎ノ門ビル 6 階 竹内澄夫法律特許事務所
【氏名又は名称】	堀 明▲ひこ▼

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 7 9 7 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都多摩市永山 6 丁目 2 3 番 1
氏 名 日本エー・エス・エム株式会社